

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001278692 A**

(43) Date of publication of application: **10.10.01**

(51) Int. Cl

**C30B 29/06**  
**C30B 15/20**  
**H01L 21/208**

(21) Application number: **2000092337**

(22) Date of filing: **29.03.00**

(71) Applicant: **SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD**

(72) Inventor: **HOSHI RYOJI**  
**FUSEGAWA IZUMI**  
**OTA TOMOHIKO**  
**MAEDA SHIGEMARU**

(54) **MANUFACTURING METHOD OF SILICON WAFER  
AND SINGLE CRYSTAL SILICON**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of silicon wafer and single crystal silicon, which lowers density and size of such defects as COP, improves productivity of silicon wafer with superior device performance and high quality, and reduces cost.

SOLUTION: The mirror surface silicon wafer is obtained by cutting a rod of single crystal silicon being grown in a condition where V-rich zone is superior in CZ method. Its particle size is controlled in a way that number of particles with 0.1  $\mu\text{m}$  or more becomes 1 particle/cm<sup>2</sup> or less on counting particles with a particle counter.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-278692

(P2001-278692A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl.

C 3 0 B 29/06

識別記号

5 0 2

F I

C 3 0 B 29/06

テ-マ-ト\* (参考)

C 4 G 0 7 7

5 0 2 H 5 F 0 5 3

5 0 2 J

15/20

H 0 1 L 21/208

15/20

H 0 1 L 21/208

P

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2000-92337 (P2000-92337)

(22) 出願日

平成12年3月29日 (2000. 3. 29)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 星 亮二

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(72) 発明者 布施川 泉

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンウエーハおよびシリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 COP等の欠陥の密度とサイズのより一層の低減を行い、デバイス特性に優れた高品質シリコンウエーハの生産性の向上を図り、コストを削減する製造技術を提供する。

【解決手段】 CZ法によりV-リッチ領域が優勢となる条件で育成されたシリコン単結晶棒から切り出された鏡面シリコンウエーハであって、パーティクルカウンターでパーティクルをカウントした場合に、0.1  $\mu\text{m}$  サイズ以上のカウント数が1個/ $\text{cm}^2$  以下であることを特徴とするシリコンウエーハおよびシリコン単結晶の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法によりV-リッチ領域が優勢となる条件で育成されたシリコン単結晶棒から切り出された鏡面シリコンウエーハであって、パーティクルカウンターでパーティクルをカウントした場合に、 $0.1\mu\text{m}$ サイズ以上のカウント数が $1\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするシリコンウエーハ。

【請求項2】 前記 $0.1\mu\text{m}$ サイズ以上のカウント数が $0.1\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載したシリコンウエーハ。

【請求項3】 チョクラスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に、シリコンの融点から $1400^\circ\text{C}$ の間の引上げ軸方向の結晶中心の温度勾配を $G(\text{K}/\text{mm})$ 、 $1150^\circ\text{C}$ から $1080^\circ\text{C}$ の温度領域の長さを $L(\text{mm})$ 、結晶成長速度を $F(\text{mm}/\text{min})$ とした時、それらから計算される $1150^\circ\text{C}$ から $1080^\circ\text{C}$ の温度領域の通過時間 $L/F(\text{min})$ を $0.28/(F/G-0.225)^2\text{min}$ 以下とし、かつ $F/G$ を $0.22\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ 以上として育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項4】 前記 $1150^\circ\text{C}$ から $1080^\circ\text{C}$ の温度領域の通過時間 $L/F$ を $40\text{min}$ 以下として育成することを特徴とする請求項3に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【請求項5】 前記 $F/G$ を $0.27\text{mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ 以下として育成することを特徴とする請求項3または請求項4に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【請求項6】 前記請求項3ないし請求項5のいずれか1項に記載したシリコン単結晶の製造方法において、窒素をドーピングすることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項7】 前記ドーピングする窒素濃度を $1\times 10^{13}\text{個}/\text{cm}^3$ 以下とすることを特徴とする請求項6に記載したシリコン単結晶の製造方法。

【請求項8】 前記請求項3ないし請求項7のいずれか1項に記載された製造方法により育成されたことを特徴とするシリコン単結晶。

【請求項9】 前記請求項8に記載のシリコン単結晶からスライスして製造されたことを特徴とするシリコンウエーハ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はメモリなど半導体デバイスの基板として用いられる高品質シリコンウエーハおよびこれを作製するための単結晶ならびに単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チョコラルスキー法(CZ法)によるシリコン単結晶引上げ装置の一例を図6に示した。このシリコン単結晶引上げ装置は、シリコン融液4が充填され

た石英ルツボ5と、これを保護する黒鉛ルツボ6と、該ルツボ5、6を取り囲むように配置されたヒータ7と断熱材8がメインチャンバ1内に配置されており、該メインチャンバ1の上部には育成した単結晶3を収容し、取り出すための引上げチャンバ2が接続されている。このような製造装置を用いて単結晶3を育成するには、石英ルツボ5中のシリコン融液4に種結晶を浸漬した後、種絞りを経て回転させながら静かに引上げて棒状の単結晶3を成長させる。一方、ルツボ5、6は結晶成長軸方向に昇降可能であり、結晶成長中に結晶化して減少した融液の液面下降分を補うようにルツボを上昇させ、これにより、融液表面の高さを一定に保持している。また、メインチャンバ1の内部には、引上げチャンバ2の上部に設けられたガス導入口10からアルゴンガス等の不活性ガスが導入され、引上げ中の単結晶3とガス整流筒11との間を通過し、遮熱部材12の下部と融液面との間を通過し、ガス流出口9から排出されている。

【0003】上記CZ法によって製造されるシリコン単結晶は半導体デバイスとして大量に用いられている。一方、半導体デバイスでは高集積化が進み、素子はますます微細化し、先端デバイスでは、デザインルールとして $0.13\sim 0.18\mu\text{m}$ サイズが用いられている。このように微細化が進むと、シリコン単結晶に対する品質要求も高まり、問題となる結晶欠陥のサイズも小さくなってくる。欠陥サイズがデザインルールより小さくなれば、複数の素子にまたがって欠陥が存在することがないため、素子分離が確実に行われる。また小さい欠陥は、デバイス製造工程中に消滅し易いので、デバイスへの悪影響が小さい。現在COP(Crystal Originated Particle:結晶起因の欠陥であり、SC1洗浄後にパーティクルとして観察される)として観察される結晶欠陥において問題となるサイズは $0.12\mu\text{m}$ 以上とされている。従って、 $0.1\mu\text{m}$ 以上のサイズの欠陥を極力低減することが重要となってきた。

【0004】これらの欠陥を説明するに当たって、先ず、シリコン単結晶に取り込まれるベikanシイ(Vacancy、以下Vと略記することがある)と呼ばれる空孔型の点欠陥と、インタースティシアル-シリコン(Interstitial-Si、以下Iと略記することがある)と呼ばれる格子間型シリコン点欠陥のそれぞれの取り込まれる濃度を決定する因子について、一般的に知られていることを説明する。

【0005】シリコン単結晶において、V-領域とは、OSFの発生する領域よりも $F/G$ が大きい領域であり、Vacancy、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I-領域とは、シリコン原子が余分に存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことであり、そしてV-領域とI-領域の間には、原子の不足

や余分が無い(少ない)ニュートラル領域(Neutral領域、以下N-領域と略記することがある)が存在していることになる。そして、グローニン欠陥(FPD、LSTD、COP等)というのは、あくまでもVやIが過飽和な状態の時に発生するものであり、多少の原子の偏りがあっても、飽和以下であれば、欠陥としては存在しないことが判ってきた。

【0006】この両点欠陥の濃度は、CZ法における結晶の引上げ速度(成長速度)と結晶中の固液界面近傍の温度勾配Gとの関係から決まることが知られている。また、V-領域とI-領域との間のN-領域には、OSF(酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault)と呼ばれるリング状に発生する欠陥の存在が確認されている。

【0007】これら結晶成長起因の欠陥を分類すると、例えば成長速度が0.6mm/min前後以上と比較的高速の場合には、空孔タイプの点欠陥が集合したボイド起因とされているFPD、LSTD、COP等のグローニン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、酸化膜特性を劣化させる。これら欠陥が存在する領域はV-リッチ領域と呼ばれている。また、成長速度が0.6mm/min以下の場合には、成長速度の低下に伴い、Interstitialが優勢となり上記したOSFリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側に転位ループ起因と考えられているL/D(Large Dislocation: 格子間転位ループの略号、LSEP、D、LFPD等)の欠陥が低密度に存在し、リーク等の重大な不良を起してしまう。これら欠陥が存在する領域はI-リッチ領域と呼ばれている。さらに、成長速度を0.4mm/min前後以下に低速にすると、OSFリングがウェーハの中心に凝集して消滅し、全面がI-リッチ領域となる。

【0008】良好な欠陥特性が得られる単結晶製造方法として、例えば点欠陥の取込みを制御した特開平8-330316号公報に開示された技術がある。通常はV-リッチ領域が優勢な成長条件で結晶を成長させるが、この開示技術ではどちらの点欠陥も優勢ではない中間領域であるN-領域で結晶成長を行っている。この方法によればCOP等が存在しない結晶を製造することが可能であるとされる。

【0009】しかし、結晶成長速度が0.5mm/min以下と通常の結晶の1mm/min程度に比較して著しく遅くなり、生産性が低下し、コストが高騰してしまう。さらにN-領域は、酸素析出の不均一を起こし易いという欠点を持っている。

【0010】一方、取り込まれた空孔型点欠陥を大きく成長させないことで顕在化させない方法が特開平11-116391号公報に開示されている。この技術では点欠陥が凝集し、COPへ成長するとされる1150~1080℃の温度帯を通過する時間を短くすることで、C

OP欠陥の減少を図っている。しかしながらこの開示技術では0.10μm以上のパーティクルが10個/cm<sup>2</sup>以下程度と、まだ十分に低減されているとは言えない状況にある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術における問題点を鑑み、COP等の欠陥の密度とサイズのより一層の低減を行い、近年の0.13~0.18μmといった線巾のデバイスにも十分対応できるデバイス特性に優れた高品質シリコンウェーハの生産性の向上を図り、コストを削減する製造技術を提供することを主たる目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係るシリコンウェーハは、チョクラスキー法によりV-リッチ領域が優勢となる条件で育成されたシリコン単結晶棒から切り出された鏡面シリコンウェーハであって、パーティクルカウンターでパーティクルをカウントした場合に、0.1μmサイズ以上のカウント数が1個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴としている(請求項1)。

【0013】このように、本発明のV-リッチ領域が優勢となる条件で育成されたシリコン単結晶棒から切り出されたパーティクルの0.1μmサイズ以上のカウント数が1個/cm<sup>2</sup>以下の鏡面シリコンウェーハは、欠陥が極めて微少、低欠陥密度であるので、近年のデバイスにも十分対応できるデバイス特性に優れている高品質シリコンウェーハであると共に、V-リッチ領域で高速成長させたものであるから、低コストのものとなる。

【0014】そしてこの場合、0.1μmサイズ以上のカウント数が0.1個/cm<sup>2</sup>以下のものがより好ましい(請求項2)。このように、本発明では、パーティクルの0.1μmサイズ以上のカウント数が0.1個/cm<sup>2</sup>以下という超低欠陥密度のものを提供することができる。

【0015】本発明に係るシリコン単結晶の製造方法は、チョクラスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に、シリコンの融点から1400℃の間の引上げ軸方向の結晶中心の温度勾配をG(K/mm)、1150℃から1080℃の温度領域の長さをL(mm)、結晶成長速度をF(mm/min)とした時、それらから計算される1150℃から1080℃の温度領域の通過時間L/F(min)を0.28/(F/G-0.225)<sup>2</sup>min以下とし、かつF/Gを0.22mm<sup>2</sup>/K・min以上として育成することを特徴としている(請求項3)。

【0016】このようにF/G値と1150℃から1080℃の温度領域の通過時間とを規定して育成すれば、COP欠陥を形成するVacancyの導入総量を少なくすることができ、かつ通過時間の短縮によってCOP

欠陥サイズを小さく抑えることができ、デバイス特性、酸化膜耐圧特性の良品率も向上し、欠陥全面にわたって極低欠陥密度であるシリコン単結晶及びウエーハを安定して高生産性を維持しながら製造することができる。

【0017】この場合、1150℃から1080℃の温度領域の通過時間 $L/F$ を40min以下とし（請求項4）、 $F/G$ を0.27mm<sup>2</sup>/K・min以下として育成することが望ましい（請求項5）。このようにすると、より安定した超低密度を達成することができる。

【0018】また、本発明ではシリコン単結晶の製造において、窒素をドーピングすることができる（請求項6）。このように、窒素をドーピングすることによって添加しない場合に比較してCOPサイズをより一層小さくさせることができる。

【0019】この場合、ドーピングする窒素濃度を $1 \times 10^{11}$ 個/cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい（請求項7）。このような窒素濃度範囲では、OSFが発生することではなく、窒素を故意にドーピングすることでさらにCOP欠陥サイズを効果的に縮小することができるからである。

【0020】そして、本発明によれば、前記製造方法により育成されたCOP等の欠陥密度とサイズの一層の低減を図ったシリコン単結晶が提供され（請求項8）、また前記シリコン単結晶からスライスして高品質のシリコンウエーハが提供される（請求項9）。

【0021】以下、本発明につき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。現在の先端デバイスで用いられているデザインルールにおいて、問題となってくるCOPサイズは0.12μm程度以上と考えられている。従って0.12μmサイズ以上のパーティクルを減らすことが重要である。そこでV-リッチ領域が優勢となる種々の製造条件下で製造した単結晶からスライスして得たシリコンウエーハについて、SC1洗浄後パーティクルカウンターSP1にて0.10μm以上及び0.12μm以上のサイズのパーティクル個数を調査し、相関関係を調べた。その結果、図1に示すように、サイズが0.10μm以上のパーティクル数が1個/cm<sup>2</sup>以下であれば、0.12μm以上のパーティクル数が殆どないことが判る。

【0022】ここでSC1は、H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>OH（5：1：1）系のアルカリ混合洗浄液であり、有機汚染物と金属不純物除去作用が強い。SP1は、KLA-Tencor社製のパーティクルカウンターで、surfscaN SP1のことである。

【0023】従って、V-リッチ領域が優勢となる引上げ条件で製造した結晶から切り出し、SC1洗浄で仕上げた鏡面シリコンウエーハは、SP1やLS-6030（日立電子エンジニアリング社製商品名）パーティクルカウンターでカウントした場合に、サイズが0.10μm以上のカウント数が1個/cm<sup>2</sup>以下の極めて微小サイズで低密度のシリコンウエーハであれば、デバイス特

性や酸化膜耐圧特性に優れた高品質のシリコンウエーハとなることがわかる。

【0024】さらに、今後より一層デバイスの微細化が進むことも考え合わせれば、0.10μm以上のカウント数が0.1個/cm<sup>2</sup>以下であるシリコンウエーハ及びその結晶がより好ましいものとなる。このものも本発明のV-リッチ領域が優勢となる引上げ条件で育成した結晶から切り出して得ることができる。ここでパーティクルカウント数を0.1個/cm<sup>2</sup>以下としたのは、シリコンウエーハ上にはCOPの他に実パーティクルも存在するためである。その個数は保管状態にも依存するが8インチウエーハ（面積：～314cm<sup>2</sup>）上に数個～数十個である。これらの実パーティクルとCOPとを分離するのは一般的には難しい。従って、実パーティクル個数も考慮に入れて0.1個/cm<sup>2</sup>以下とすれば、確実にデバイス特性等を向上させることができるものとなる。

【0025】上記のような高品質シリコン単結晶を育成するためには、以下のような結晶成長条件で成長させることが重要である。真性点欠陥の結晶中の平衡濃度は、温度の関数であり高温になるほど平衡濃度は高い。結晶成長中に、結晶の温度は融点から順次低温に変化する。この際、急激に点欠陥の平衡濃度が下がってしまうため、過剰となった点欠陥が取り残され、それらが凝集してCOPとして観察される欠陥を形成することになる。

【0026】従って、大きいサイズのCOP欠陥を減少させるためには、①COP欠陥の元となる過剰な空孔型点欠陥濃度を減少させること、②過剰となった空孔型点欠陥が2次欠陥であるCOP欠陥へ成長するための時間を出来るだけ極端に短くして大きく成長させないこと等が考えられる。

【0027】①の過剰な空孔型点欠陥を減少させるためには、結晶成長界面での温度勾配 $G$ と結晶成長速度 $F$ を考慮する必要がある。上述のように融点からの温度低下に伴い、過剰な点欠陥が発生する。この過剰な点欠陥の濃度は平衡濃度とは逆に低温になるほど大きくなる。そしてこの過剰な点欠陥の濃度差が駆動力となって過剰な点欠陥が融液側へ吐き出される。温度勾配が大きいほどこの駆動力は大きくなる。しかし点欠陥が融液側へ吐き出される温度は高温に限られる。従って結晶成長速度が速くなると、拡散に寄与する時間は短くなる。従って結晶成長速度の高速化は点欠陥の過剰量を多くする。以上のような原理から、過剰な点欠陥濃度は成長速度の増大に伴って増加し、温度勾配の増加で減少すると考えられる。従って点欠陥過剰量はおおよそ成長速度 $F$ と融点近傍の温度勾配 $G$ とから、 $F/G$ 値に比例するような形で表される。そして、V-リッチ領域は、OSFの発生する領域よりも $F/G$ 値が大きい領域であることも知られている。

【0028】一方②の取り込まれた空孔型点欠陥を大き

く成長させないためには、特開平11-116391号公報で開示されている様に、点欠陥が凝集しCOP欠陥へ成長するとされる1150~1080℃の温度領域の長さLを、成長速度Fで割った通過時間L/Fを短縮することが有効と考えられる。

【0029】種々のHZ (Hot Zone: 炉内構造ともいう) を用いてF/GおよびL/Fを変化させて結晶を育成し、その結晶から切り出したウエーハでパーティクル測定を行った結果を図2に示す。この図から、パーティクルカウンターでパーティクルをカウントした場合に、0.1μmサイズ以上のカウント数が1個/cm<sup>2</sup>以下であるシリコンウエーハを形成するには、該シリコン単結晶を育成する際の条件を、結晶中心部での融点から1400℃までの温度勾配G (K/mm)、1150℃から1080℃の温度領域の長さL (mm)、結晶成長速度F (mm/min) としたときに、それらから計算される1150℃から1080℃の温度領域の通過時間L/Fが0.28/(F/G-0.225)<sup>2</sup>以下である時であることがわかる。

【0030】ただし、F/G値が0.22mm<sup>2</sup>/K・min以下の場合、OSFの発生や空孔型点欠陥が優勢でない領域での育成となり、OSFによる不良の問題や酸素析出不均一の問題等、他の問題が発生する危険性がある。従ってL/Fが0.28/(F/G-0.225)<sup>2</sup>以下でかつF/Gが0.22以上である結晶育成条件で成長させる結晶成長方法が重要である。ただし、最外周~20mm程度は点欠陥の外方拡散領域となり、2次欠陥の発生がないため、この限りではない。すなわち、本発明のV-リッチ領域が優勢となる条件とは、結晶中心から周辺20mmがV-リッチ領域となることである。

【0031】さらにCOP欠陥サイズが小さく良好な品質を得るためには、1150℃から1080℃の温度領域の通過時間L/Fが40分以下で、またF/Gが0.22mm<sup>2</sup>/K・min以上0.27mm<sup>2</sup>/K・min以下であることが望ましい。

【0032】欠陥サイズを小さくするためには1150~1080℃の温度領域の通過時間L/Fを短くすることが必要であることを上で述べたが、この時間を横軸にとり、サイズが0.12μm以上のパーティクル個数に対するサイズが0.10μm以上のパーティクル個数の比を縦軸にプロットしたのが図3である。

【0033】縦軸の個数比の値が大きいほど小さい欠陥が支配的になる、つまりは欠陥サイズが小さくなり易いことを示している。図3からL/Fが40分以下で、個数比が急激に大きくなっていることがわかる。従って、欠陥サイズの縮小のためにはL/Fが40分以下であることが好ましい。

【0034】このL/Fが40分以下の条件を満たす育成条件について、横軸にF/G、縦軸に0.10μm以

上のパーティクル個数をプロットしたものを図4に示す。図4よりF/Gが0.27より小さい時、0.10μm以上のCOPがほとんど無いことがわかる。従って、L/Fが40分以下で、かつF/Gが0.22mm<sup>2</sup>/K・min以上0.27mm<sup>2</sup>/K・min以下である育成条件では、0.10μmサイズ以上のカウント数が0.1個/cm<sup>2</sup>以下という特に良好な品質が得られる。

【0035】なおここで用いたGやLの値は総合伝熱解析ソフトFEMAG (F. Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters, and M. J. Crochet, Int. J. Heat Mass Transfer, 33, 1849 (1990)) のquasi-steadyモードを用いて計算した値を用いたが、これらの値は計算上のパラメータ、例えばシリコンの熱伝導率等を変えれば変わってしまうものであり、本発明者らの計算は、実際の育成中の結晶温度分布に合わせ込んだパラメータを使用している。従って、他者が計算した場合にはこれと異なった値が得られることも考えられるが、本発明の主旨はL/Fをできるだけ小さくし、F/GはV-リッチ領域が優勢となる領域の内で出来るだけ小さくする点にある。

【0036】さらに上記した育成条件下でシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーピングすることができる。具体的には結晶中の窒素濃度が1×10<sup>13</sup>個/cm<sup>3</sup>以下、あるいはシリコンウエーハを1150℃×100分のウェットO<sub>2</sub>、雰囲気中で酸化処理し、選択性のある混酸液(フッ酸:硝酸:酢酸:水=1:15:3:5)で8μm選択エッチングしても、その表面にOSFが観察されない程度の微量の窒素を故意にドーピングすることにより、欠陥サイズをより小さくすることができる。

【0037】本発明者等は、シリコン単結晶内に1×10<sup>14</sup>個/cm<sup>3</sup>程度の極微量の窒素を添加した場合でも、添加しない場合に比較してCOPサイズが小さくなることを見出した。このサイズ縮小効果は窒素濃度の増加に伴い、より大きくなることも確認した。しかしながら、窒素を添加するとOSFが発生し易い。結晶の育成条件にも左右されるが、酸素濃度が>16ppma-JEIDA程度では窒素濃度は1×10<sup>13</sup>個/cm<sup>3</sup>程度であり、酸素濃度が>10ppma-JEIDA(日本電子工業振興協会規格)程度の低酸素濃度では窒素濃度は5×10<sup>13</sup>個/cm<sup>3</sup>程度で、酸素濃度が5ppma-JEIDA以下の極低酸素濃度でも窒素濃度が3×10<sup>14</sup>個/cm<sup>3</sup>程度でOSFが発生した。従って、OSFが発生しない程度の濃度範囲で窒素を故意にドーピングするようにすれば、COP欠陥サイズを効果的に縮小させることができる。このような結晶成長条件で製造されたシリコン単結晶及びその単結晶から作製されたウエーハによれば、上記したような目的の高品質ウエーハを得ることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。まず、本発明で使用するCZ法による単結晶引上げ装置の概略の構成例を図5により説明する。図5に示すように、この単結晶引上げ装置20は、原料シリコンを溶融するための部材や結晶化したシリコンを引き上げる機構などを有しており、これらはメインチャンバ1内に収容されている。メインチャンバ1の天井部からは上に伸びる引上げチャンバ2が接続されており、この上部に単結晶3を引き上げる機構（図示せず）が設けられている。

【0039】メインチャンバ1内には、溶融された原料融液4を収容する石英ルツボ5とその石英ルツボ5を収容する黒鉛ルツボ6が設けられ、これらのルツボ5、6は駆動機構（図示せず）によって昇降自在に支持されている。ルツボの駆動機構は単結晶の引き上げに伴う融液面低下を補償するようにルツボを液面低下分だけ上昇させるようになっている。

【0040】そしてルツボ5、6を取り囲むように、原料を溶融させる加熱ヒータ7が配置されている。この加熱ヒータ7の外側には、加熱ヒータ7からの熱がメインチャンバ1に直接放射されるのを防止する断熱材8が加熱ヒータ7の周囲を取り囲むように設けられている。メインチャンバ1内部には、引上げチャンバ2の上部に設けられたガス導入口10からアルゴンガス等の不活性ガスが導入され、引上げ中の単結晶3とガス整流筒11との間を通過し、遮熱部材12の下部と融液面との間を通過し、ガス流出口9から排出される。ここまでの炉内構造は従来のものとほぼ同じである。

【0041】本発明の単結晶を育成するためには、上記したように育成条件のパラメータ $L/F$ と $F/G$ を共に小さくする必要がある。成長速度 $F$ は $L/F$ の分母と $F/G$ の分子とにあり、両者を小さくする必要がある以上、大きく変動させることはできない。そこで $L$ を小さくかつ $G$ を大きくする必要がある。これを達成するためには、従来の技術には無い程の急冷を施す必要がある。そこで図5に示すように育成結晶を急速冷却することができる冷却筒13をメインチャンバ1内に配置し、その下方に遮熱部材12を装備して急冷を達成するようにしている。

【0042】この冷却筒13内には冷却媒体導入口14から冷却媒体が導入され、冷却筒13内を循環し外部へ排出される。冷却媒体としては、冷却特性、経済性から水を使用するのが好適である。そして熱伝導率の高い材質からなる遮熱部材（黒鉛等）12を使用して、ここに吸収された熱を冷却補助部材（黒鉛等）11を経て冷却筒13に伝え、冷媒を通じて外部へ放出し、単結晶を急冷するようにしている。さらに冷却筒13の外側には冷却筒保護カバー15が設けられており、原料溶融時に飛散する融液が冷却筒13に付着するのを防止し、ヒータ

7等からの輻射熱を遮蔽している。

【0043】

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1）前記図5に示した単結晶引上げ装置20を使用して単結晶棒の育成を行った。直径24インチルツボを装備したHZでは、 $G=3.66\text{ K/mm}$ 、 $L=25.21\text{ mm}$ と計算された。このルツボに150kgの多結晶シリコンを入れ溶融した。この溶融シリコンから直胴部の平均成長速度 $F$ を $1.10\text{ mm/min}$ で直胴長さ約120cmの直径8インチP型単結晶を育成した。従って $L/F=22.92\text{ min}$ 、 $F/G=0.300\text{ mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ であり本発明の育成条件を満たしている。なおこの時、対流の影響を考慮せずに済むように、磁場の中心が4000ガウスとなるように横磁場を印加した。

【0044】ここで得られた単結晶の抵抗率は約 $10\Omega\text{ cm}$ 、酸素濃度は約 $15\text{ ppm}$ —JEIDAであった。この結晶から切り出して作製した鏡面シリコンウエーハをSC1洗浄で仕上げた後、パーティクルカウンターSP1にて $0.10\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数をカウントした。その結果は、図7に示したようなサイズ分布であり、後に述べる比較例1のサイズ分布に比較して、サイズ・密度ともに極めて小さい良好なウエーハが得られた。このウエーハの $0.10\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル総数は8インチ全面で238個、平均密度は $0.76/\text{cm}^2$ であり、良好な品質のウエーハであった。

【0045】（実施例2）実施例1で用いた条件と同じHZを用いて、150kgの溶融シリコンから直胴長さ約120cmの直径8インチP型単結晶を育成した。この時、直胴部の平均成長速度 $F$ を実施例1よりやや遅く $0.91\text{ mm/min}$ とした。従って $L/F=27.70\text{ min}$ 、 $F/G=0.249\text{ mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ と計算された。この結晶も実施例1同様に抵抗率約 $10\Omega\text{ cm}$ 、酸素濃度は約 $15\text{ ppm}$ —JEIDAであった。なおこの時も中心磁場が4000ガウスの横磁場を印加した。

【0046】この結晶から切り出して作製した鏡面シリコンウエーハをSC1洗浄で仕上げた後、パーティクルカウンターSP1にて $0.10\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数をカウントした。その結果、図7に示すようなサイズ分布であり、実施例1のサイズ分布に比較して、サイズ・密度とも更に良好なウエーハが得られた。 $0.10\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクルは8インチ全面で6個、平均密度は $0.02/\text{cm}^2$ であり、非常に良好な品質のウエーハを得ることができた。

【0047】（実施例3）実施例1で用いた条件と同じHZを用いて、150kgの溶融シリコンから直胴部の

平均成長速度Fが $1.10\text{ mm/min}$ と実施例1と同じ速度で直胴長さ約 $120\text{ cm}$ の8インチP型単結晶を育成した。ただし、この時シリコンウエーハを切り出した位置での窒素濃度が $3 \times 10^{12}\text{ 個/cm}^3$ となるように窒素を添加した。この結晶も実施例1と同様に抵抗率約 $10\text{ }\Omega\text{ cm}$ 、酸素濃度約 $15\text{ ppm a-JEIDA}$ であった。なおこの時も中心磁場が $4000$ ガウスの横磁場を印加した。

【0048】この結晶から切り出して作製した鏡面シリコンウエーハに $1150^\circ\text{C}$ 、 $1000$ 分のウェット $\text{O}_2$ 雰囲気下で酸化処理し、選択性のある混酸液（フッ酸：硝酸：酢酸：水＝ $1:1.5:3:5$ ）で $8\text{ }\mu\text{m}$ の選択エッチングをしても、その表面にOSFが観察されなかった。また、パーティクルカウンターSP1にて $0.10\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数をカウントした。その結果、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上のパーティクルは8インチ全面で $192$ 個、平均密度は $0.61/\text{cm}^2$ あり、実施例1よりも更に欠陥密度を減らすことができた。

【0049】（実施例4）実施例1で用いた条件と同じHZを用いて、磁場を印加せずに、 $150\text{ kg}$ の溶融シリコンから直胴長さ約 $120\text{ cm}$ の直径8インチP型単結晶を育成した。この時、直胴部の平均成長速度Fを $1.02\text{ mm/min}$ とした。従って $L/F=24.72\text{ min}$ 、 $F/G=0.279\text{ mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ と計算された。この結晶は、抵抗率約 $10\text{ }\Omega\text{ cm}$ 、酸素濃度は約 $16\text{ ppm a-JEIDA}$ であった。

【0050】この結晶から切り出して作製した鏡面シリコンウエーハをSC1洗浄で仕上げた後、パーティクルカウンターSP1にて $0.10\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数をカウントした。その結果、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクルは8インチ全面で $228$ 個、平均密度は $0.73/\text{cm}^2$ であり、良好な品質のウエーハを得ることができた。

【0051】（比較例1）図6に示したような冷却筒を用いない通常のHZを用意した。この直径 $24$ インチルツボを装備したHZでは $G=3.04\text{ K/mm}$ 、 $L=41.09\text{ mm}$ と計算された。このルツボに $150\text{ kg}$ の原料多結晶シリコンを入れて溶融した。この溶融シリコンから直胴部の平均成長速度F $0.98\text{ mm/min}$ で直胴長さ約 $120\text{ cm}$ の8インチP型単結晶を育成した。従って $L/F=41.93\text{ min}$ 、 $F/G=0.323\text{ mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ であり、本発明の範囲外である。この結晶の抵抗率は約 $10\text{ }\Omega\text{ cm}$ 、酸素濃度は約 $15\text{ ppm a-JEIDA}$ であった。なおこの時も比較のため、中心磁場 $4000$ ガウスの横磁場を印加した。

【0052】この結晶から切り出して作製した鏡面シリコンウエーハをSC1洗浄で仕上げた後、パーティクルカウンターSP1にて $0.10\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数をカウントした。その結果、図7に示すようなサイズ分布であり、実施例1および実施例2のサイズ分

布に比較して、サイズ・密度とも大きいことがわかる。 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクルは8インチ全面で $1181$ 個、平均密度は $3.76/\text{cm}^2$ であり、本発明に比べ欠陥の多いウエーハとなった。

【0053】（比較例2）実施例1で用いた条件と同じHZを用いて、 $150\text{ kg}$ の溶融シリコンから直胴長さ約 $120\text{ cm}$ の8インチP型単結晶を育成した。この時、直胴部の平均成長速度Fを実施例1よりかなり速く $1.75\text{ mm/min}$ とした。従って $L/F=14.14\text{ min}$ 、 $F/G=0.478\text{ mm}^2/\text{K}\cdot\text{min}$ であり本発明の範囲外である。この結晶も実施例1同様に抵抗率約 $10\text{ }\Omega\text{ cm}$ 、酸素濃度約 $14\text{ ppm a-JEIDA}$ であった。なおこの時も中心磁場が $4000$ ガウスの横磁場を印加した。

【0054】この結晶から切り出して作製した鏡面シリコンウエーハをSC1洗浄で仕上げた後、パーティクルカウンターSP1にて $0.10\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数をカウントした。その結果、図7に示すようなサイズ分布であり、比較例1と比べるとCOPサイズは小さくなっているが、実施例1に比べ密度が大きくなった。 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクルは8インチ全面で $1039$ 個、平均密度は $3.31/\text{cm}^2$ であり、本発明に比べ欠陥の多いウエーハであった。

【0055】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0056】例えば、本発明の実施形態では、直径 $200\text{ mm}$ （8インチ）のシリコン単結晶棒を成長させているが、近年の $250\text{ mm}$ （10インチ）～ $400\text{ mm}$ （16インチ）あるいはそれ以上の大直径ウエーハにも適用することができる。

【0057】また、本発明の実施例では、主にシリコン単結晶の引上げ時に磁場を印加するMCZ法（Magnetic field applied Czochralski crystal growth method）について説明したが、本発明はこれには限定されず、通常のチョクラスキー法にも同様に適用できることは言うまでもなく、本明細書中で使用したチョクラスキー法という用語には、通常のチョクラスキー法もMCZ法もいずれも含まれる。

【0058】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の結晶成長条件によれば、シリコン結晶中のCOP等の欠陥密度及びサイズを共に減少させることができ、デバイス特性、酸化膜耐圧特性等に影響を及ぼすことのない極めて低欠陥の高品質シリコンウエーハを提供することができる。さらにデバイス作製上問題となるサイズの欠陥を生じさせない結晶を、従来と同等あるいはそれ以上の結



晶成長速度で製造することができ、生産性の向上とコストの低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】0.10 $\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数に対する0.12 $\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル数の関係を示した関係図である。

【図2】種々の引上げ条件のF/Gに対して1150～1080 $^{\circ}\text{C}$ の温度領域を通過する時間L/Fをプロットし、0.10 $\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル密度が1個/cm $^2$ 以下である条件を識別した関係図である。

【図3】1150～1080 $^{\circ}\text{C}$ 通過時間L/Fに対する0.10 $\mu\text{m}$ サイズ以上と0.12 $\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル密度比の関係を示した関係図である。

【図4】1150～1080 $^{\circ}\text{C}$ 通過時間L/Fが40min以下の条件に限って、F/Gに対する0.10 $\mu\text{m}$ サイズ以上のパーティクル密度の関係を示した関係図で\*

\*ある。

【図5】本発明で使用する冷却筒を備えたCZ法単結晶引上げ装置を示した説明図である。

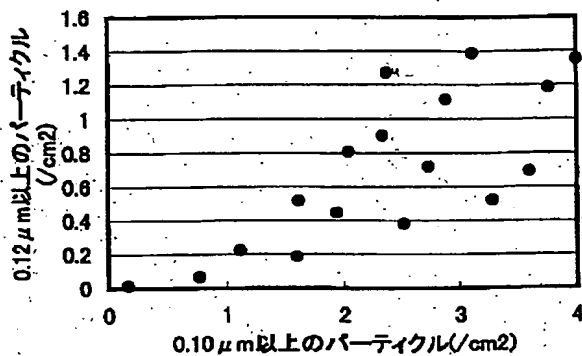
【図6】通常のCZ法単結晶引上げ装置を示した説明図である。

【図7】実施例1、2及び比較例1、2で得られた結晶から作製したシリコンウエーハのパーティクルサイズ分布を示した結果図である。

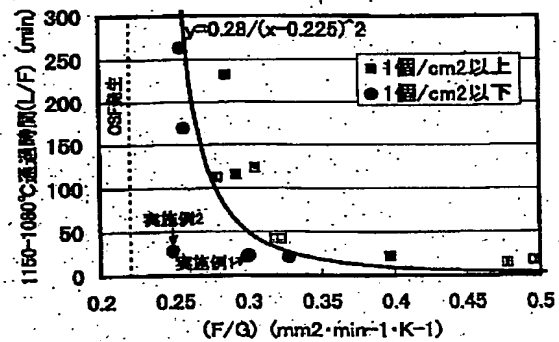
【符号の説明】

- 10 1…メインチャンバ、2…引上げチャンバ、3…単結晶棒、4…原料融液、5…石英ルツボ、6…黒鉛ルツボ、7…加熱ヒータ、8…断熱材、9…ガス流出口、10…ガス導入口、11…冷却補助部材(ガス整流筒)、12…遮熱部材、13…冷却筒、14…冷却媒体導入口、15…冷却筒保護カバー、20…単結晶引上げ装置。

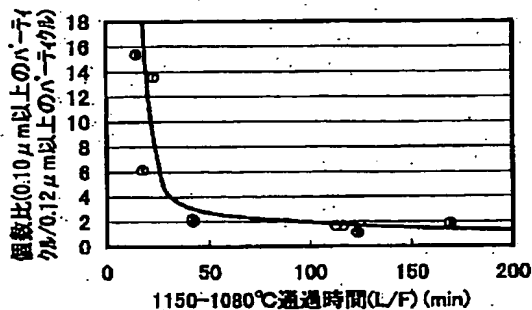
【図1】



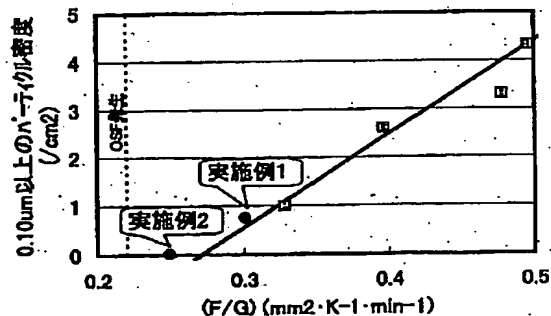
【図2】



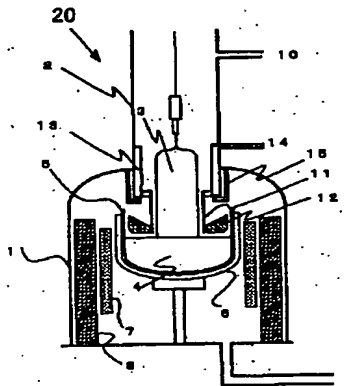
【図3】



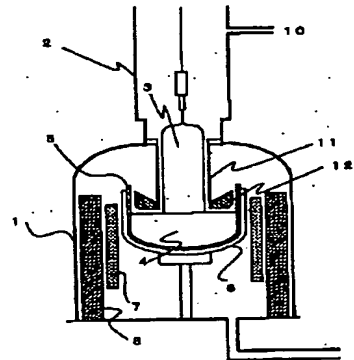
【図4】



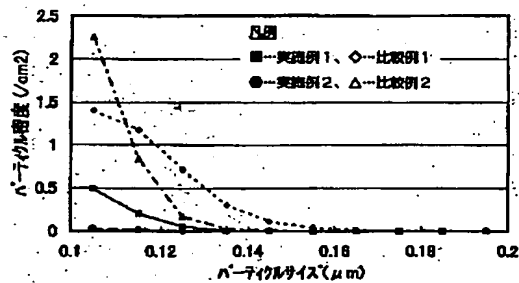
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 友彦  
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

(72)発明者 前田 茂丸  
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BA04 CF10 EB01  
 EH05 EH09 FG11 GA01 HA12  
 5F053 AA12 BB04 DD01 FF04 GG01  
 HH04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**